

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08L 69/00

C08K 5/521

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99104021.X

[43]公开日 1999年9月29日

[11]公开号 CN 1229816A

[22]申请日 99.3.16 [21]申请号 99104021.X

[30]优先权

[32]98.3.16 [33]JP[31]65031/98

[71]申请人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 片山昌广

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 张平元

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚碳酸酯基的阻燃性树脂组合物

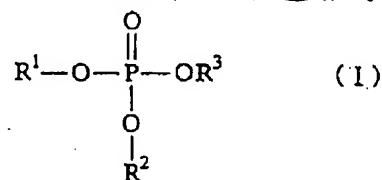
[57]摘要

本发明公开了一种聚碳酸酯阻燃树脂组合物，其具有高的耐热性和耐冲击性以及优良的阻燃性，且在燃烧时，既不产生腐蚀气体也不产生有毒气体。本发明提供了一种聚碳酸酯阻燃树脂组合物，其包括芳香聚碳酸酯(A)、苯乙烯基的树脂(B)、磷酸酯化合物(C)、有机磷化合物(D)、和/或氯烃树脂(E)或聚亚苯基醚基的树脂(F)，在该树脂组合物中有机磷化合物(D)与酯化合物(C)中的磷浓度之比，P<sub>D</sub>/P<sub>C</sub>小于2，基本不包括0。

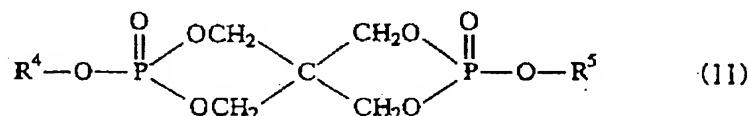
ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

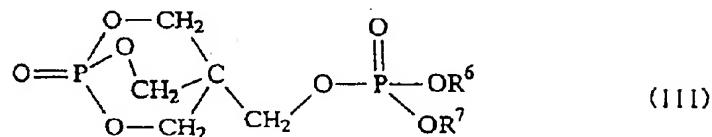
1. 聚碳酸酯基的阻燃性树脂组合物，其包括芳香聚碳酸酯(A)、苯乙烯基的树脂(B)、由下式(I)表示的磷酸酯化合物(C)和下式(II)或(III)表示的有机磷化合物(D)，在该组合物中有机磷化合物(D)中的磷浓度与磷酸酯化合物(C)中的磷浓度之比  $P_D/P_C$  小于 2，并基本上不包括 0：



其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  彼此相同或不同，并是可具有碳原子数为 1-4 个的烷基的苯基，



15



20 其中  $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  是可具有 1-3 个烷基的芳基，其烷基具有 1-4 个碳原子， $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  可相同或不同， $\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  每一个表示具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基、苯基、或具有 1-3 个碳原子数为 1-5 的烷基的烷基苯基。

2. 权利要求 1 的组合物，其中该芳香聚碳酸酯(A)是双酚 A 型芳香聚碳酸酯。

25 3. 权利要求 1 的组合物，还包括氟烃树脂(E)。

4. 权利要求 1 的组合物，还包括聚亚苯基醚基的树脂(F)。

5. 权利要求 1 的组合物，其包括 5-10 重量份磷酸酯化合物(C)和 0.5-30 重量份的有机磷化合物(D)，以 100 重量份含有 40-95 % 重量的芳香聚碳酸酯(A)和 60-5 % 重量苯乙烯基的树脂(B)的热塑性树脂混合物计。

30 6. 权利要求 3 的组合物，其含有 5-50 重量份磷酸酯化合物(C)、0.5-30 重量份有机磷化合物(D)和 0.05-5 重量份氟烃树脂(E)，以 100 重量份含有

40-95 % 重量芳香聚碳酸酯(A)和 60-5 % 重量苯乙烯基树脂(B)的热塑性树脂混合物计。

7. 权利要求4的组合物，其含有 5-50 重量份磷酸酯化合物(C)、0.5-30 重量份有机磷化合物(D)和 0.1-20 重量份聚亚苯基醚(F)，以 100 重量份含有  
5 40-95 % 重量芳香聚碳酸酯(A)和 60-5 % 重量苯乙烯基树脂(B)的热塑性树脂混合物计。

8. 权利要求1的组合物，其含有 5-50 重量份磷酸酯化合物(C)和 0.5-30 重量份有机磷化合物(D)以及还有 0.5-5 重量份氟烃树脂(E)和 0.1-20 重量份聚  
10 亚苯基醚(F)，以 100 重量份含有 40-95 % 重量芳香聚碳酸酯(A)和 60-5 % 重量苯乙烯基树脂(B)的热塑性树脂混合物计。

## 说 明 书

### 聚碳酸酯基的阻燃

### 性树脂组合物

5

本发明涉及聚碳酸酯基的阻燃性树脂组合物，其具有优良的耐热性和耐冲击性，且是高度阻燃的。

10

聚碳酸酯树脂和 ABS 树脂代表的苯乙烯基树脂的共混物具有高的耐热性和耐冲击性。因此，它们广泛被作为所谓的聚合物合金用作各种模制产品，如汽车零部件、电子和电器元件。在聚合物合金用于电子和电器元件或办公室自动化(OA)装置的机体、外壳、底座等场合中，要求有阻燃性。

15

特别是近年来，经常要求办公室自动化装置的模制件和家用电器产品满足 V-0 和 5V 标准以提高这些产品的安全性。该标准是基于 UL(照明器实验室)的类别(subject)94 的阻燃标准，其是美国阻燃标准。

另一方面，为了减少原材料的用量，使部件和机体更致密以及使它们的厚度更薄是有益的。然而，在燃烧时，出现熔融的树脂从模制件的薄处滴淌，这就导致了火焰扩散到其它易燃品的危险性。因此，在阻燃树脂组合物中，也需要不引起滴落的高阻燃性。

20

为了提供阻燃性，通常把卤素化合物加到聚碳酸酯和苯乙烯基树脂的聚合物合金中。然而，卤素化合物的缺点是在加工或燃烧时产生腐蚀性或毒性气体。因此，希望开发一种几乎不产生这些问题的无卤素阻燃剂。

关于无卤素阻燃剂，可使用有机磷化合物。至于典型的有机磷化合物，公知的是磷酸三苯基酯。但是，磷酸三苯基酯具有耐热性差、挥发性高的缺点。

25

关于具有低挥发性的有机磷化合物，美国专利 5,204,394 和 5,122,556 介绍了缩合的磷酸酯。其耐热性好于磷酸三苯基酯。但考虑到与阻燃性的平衡，其耐热性还是不够。许多这些缩合的磷酸酯是液体化合物，在树脂化合物的热形变温度下有滴落等，结果降低了该树脂的物理性能。

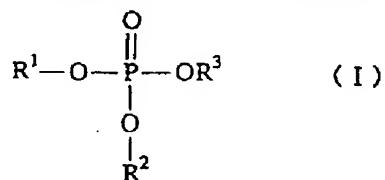
30

因此，本发明一个目的在于提供一种聚碳酸酯基的阻燃树脂组合物，该组合物具有高的耐热性和耐冲击性以及优良的阻燃性，并且在燃烧时既不产生腐蚀性气体也不产生毒性气体。

本发明人作了深入细致的研究，以达到上述目的。结果，本发明人发现：使用磷酸酯化合物和特定的有机磷化合物一起用作非卤素阻燃剂，可得到具有优良耐热性、耐冲击性和高阻燃性的模制产品，其优良的耐热性和耐冲击性使用这两种化合物的单独一种是不能得到的。

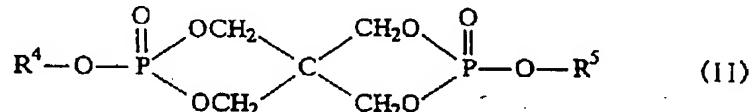
5 换句话说，本发明是聚碳酸酯基的阻燃树脂组合物，其含有芳香族聚碳酸酯(A)、苯乙烯基树脂(B)、由下式(I)表示的磷酸酯化合物(C)和下式(II)或(III)表示的有机磷化合物(D)，在该组合物中有机磷化合物(D)中的磷浓度与磷酸酯化合物(C)中的磷浓度之比  $P_D/P_C$  小于 2，基本上不包括 0：

10

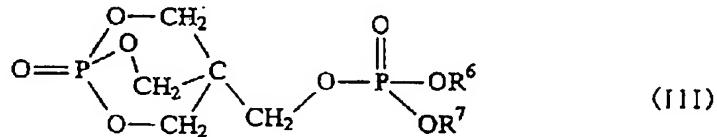


其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  彼此相同或不同，并是可具有 1-4 个碳原子烷基的苯基。

15



20



其中  $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  是可具有 1-3 个烷基的芳基，其烷基具有 1-4 个碳原子， $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  可相同或不同， $\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  每一个表示具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基、苯基、或具有 1-3 个烷基(其烷基具有 1-5 个碳原子)的烷基苯基。

25

特定磷化合物的组合可得到一种聚碳酸酯阻燃树脂组合物，其在加工或燃烧时既不产生腐蚀气体也不产生有毒气体，具有优良的耐热性，物理性能如耐热性和耐冲击性降低少、且不含卤素。

30

本发明组份(A)的芳族聚碳酸酯包括各种二羟基芳基化合物与光气反应所得的芳族聚碳酸酯、或二羟基芳基化合物与二苯基碳酸酯的酯交换反应所得的芳族聚碳酸酯。典型的聚碳酸酯是 2,2'-双(4-羟苯基)丙烷与光气反应所得的。

聚碳酸酯原材料二羟基芳基化合物可以是双(4-羟苯基)甲烷、1,1'-双(4-羟苯基)乙烷、2,2'-双(4-羟苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟苯基)丁烷、2,2'-双(4-羟苯基)辛烷、2,2'-双(4-羟-3-甲基苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟基-3-叔-丁基苯基)丙烷、2,2'-双(3,5-二甲基-4-羟苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟-3-环己基苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟-3-甲氧基苯基)丙烷、1,1'-双(4-羟苯基)环戊烷、1,1'-双(4-羟苯基)环己烷、1,1'-双(4-羟苯基)环十二烷、4,4'-二羟基苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚、4,4'-二羟基二苯硫、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯硫、4,4'-二羟基二苯基亚砜、4,4'-二羟基二苯基砜、双(4-羟基苯基)酮等。这些二羟基芳基化合物可单独或两种或多种组合使用。

10 优选的二羟基芳基化合物包括双酚，双(羟基苯基)烷烃如2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷，双(羟基苯基)环烷烃如双(4-羟基苯基)环己烷、二羟基二苯硫、二羟基二苯基砜、二羟基二苯基酮等，其可以形成具有高耐热性的芳族聚碳酸酯。特别优选的二羟基芳基化合物包括2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷，其可形成双酚A型芳香聚碳酸酯。

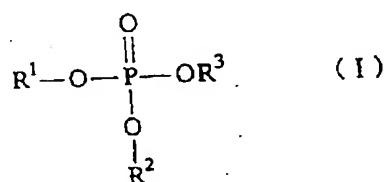
15 在制备双酚A型芳香聚碳酸酯时，可用其它二羟基芳基化合物代替一部分双酚A，如果这种代替是在耐热性、机械强度等不受到损害的范围内进行的话。

本发明组份(B)的苯乙烯基树脂可以是苯乙烯或苯乙烯衍生物如 $\alpha$ -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯的均聚物或共聚物、这些单体和乙烯基单体如丙烯腈或20 甲基丙烯酸甲酯的共聚物、苯乙烯和/或苯乙烯衍生物、或苯乙烯和/或苯乙  
烯衍生物和其它乙烯基单体接枝到二烯基橡胶(如聚丁二烯、乙烯/丙烯基橡  
胶、丙烯酸橡胶等)上生成的树脂。例如，该树脂可以是聚苯乙烯、高冲击聚  
苯乙烯、AS(丙烯腈/苯乙烯)树脂、MAS树脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯  
乙烯)树脂、AAS(丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯)树脂、AES树脂、MBS(甲基  
25 丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)树脂等。

当芳香聚碳酸酯(A)和苯乙烯基树脂(B)熔融并混合时，可形成所谓的聚合物合金，以得到具有高耐热性和耐冲击性的模制品。芳香聚碳酸酯与苯乙  
烯基树脂之比可在耐热性、耐冲击性和熔体流动性等不受损害的范围内选  
择。例如，该比例可为：(A)/(B)=40-95/60-5(%重量)，并优选50-95/50-5(%  
30 重量)，更优选55-85/45-15(%重量)。如果芳香聚碳酸酯的含量低于40%重  
量，熔体的流动性高，但模组件的耐热性和耐冲击性有可能降低。如果该含

量超过 95 % 重量，熔体的流动性在模制过程中有可能降低。

本发明的特征在于：一起使用组分(C)的磷酸酯化合物和组分(D)的有机磷化合物，可得到具有优良机械性能和高阻燃性的树脂模制品，这些性能通过使用(C)和(D)中的单独一种是不能得到的。磷酸酯化合物(C)由下式(I)表  
5 示：

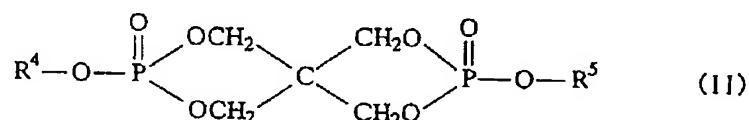


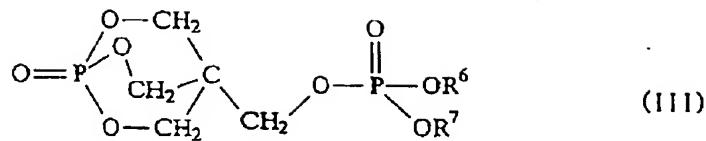
10 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  是可具有一个烷基的苯基，该烷基具有 1-4 个碳原子，且  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  可相同或不同。

组分(C)的磷酸酯化合物包括：磷酸三甲基酯、磷酸三乙基酯、磷酸三丁基酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸三油基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三(甲苯基)酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸三(异丙基苯基)酯、磷酸三(邻-苯基苯基)酯、磷酸三(对-苯基苯基)酯、磷酸三(萘基)酯、磷酸甲苯基二苯基酯、磷酸二甲苯基二苯基酯、磷酸二苯基(2-乙基己基)酯、磷酸二(异丙基苯基)苯基酯、磷酸邻-苯基苯基二甲苯基酯、磷酸二丁酯、磷酸单丁酯、磷酸二-2-乙基己基酯、磷酸单异癸基酯、酸式磷酸 2-丙烯酰氧乙基酯、酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧乙基酯、磷酸二苯基-2-丙烯酰氧乙基酯、磷酸二苯基-2-甲基丙烯酰氧乙基酯、其缩合的产物等。这些磷酸酯可单独或两种或多种组合使用。  
15  
20  
25

在这些磷酸酯化合物中，优选使用式(I)所示的化合物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  每一个单独表示选自于苯基、邻甲苯基(cresyl)、对-甲苯基和间-甲苯基的芳香基团。这些磷酸酯化合物包括磷酸三苯基酯、磷酸三(甲苯)酯、磷酸甲苯基二苯基酯等。其中，特别优选使用磷酸三苯基酯。

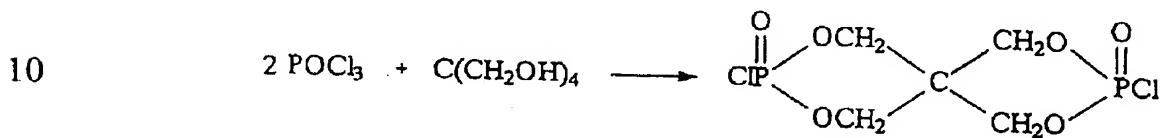
本发明的有机磷化合物(D)由下式(II)式(III)表示：



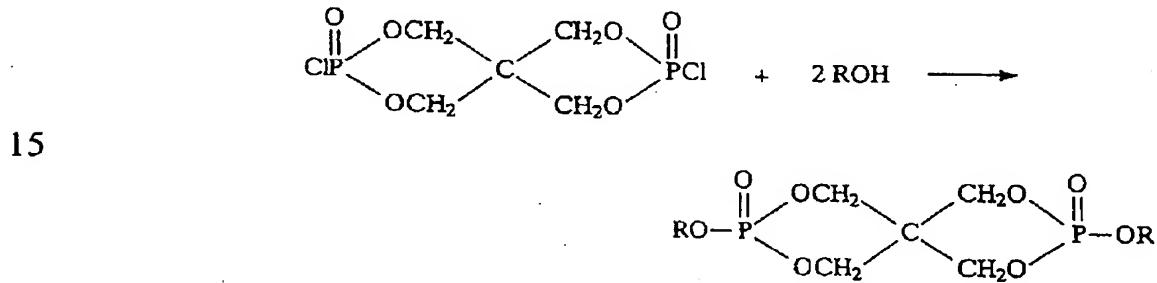


其中  $R^4$  和  $R^5$  是可具有 1-3 个烷基的芳基，该烷基具有 1-4 个碳原子，  
 5  $R^4$  和  $R^5$  可相同或不同；  $R^6$  和  $R^7$  每一个表示具有 1-10 个碳原子的直链或支  
 链烷基、苯基、或具有 1-3 个碳原子数为 1-5 的烷基的烷基苯基。

可用已知方法制备有机磷化合物(D)。例如，根据美国专利 3,090,799，可如下制备式(II)化合物：季戊四醇与三氯氧化磷反应，如下列流程所示：



然后把上述的中间产物与一价苯酚反应，如下列流程所示：



其中 R 是对应于  $R^4$  和  $R^5$  的芳基。

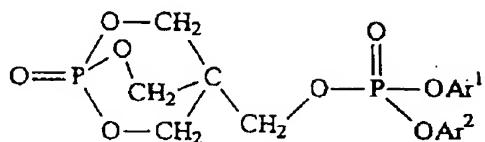
20 本发明中，R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>是可具有1-3个其碳原子数为1-4的烷基的芳基，例如：苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二-叔-丁基苯基、2,4,6-三-叔-丁基苯基等。

在式(III)表示的有机磷化合物中,  $R^6$ 和 $R^7$ 每一个单独表示甲基、乙基、异丁基、叔-丁基、正-丁基、新戊基、环己基、正-己基、正辛基、正-壬基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、4-乙基苯基、2-异丙基苯基、4-异丙基苯基、2-正-丁基苯基、4-正-丁基苯基、2-异丁基苯基、4-异丁基苯基、2-叔-丁基苯基、4-叔丁基苯基、2-新戊基苯基、4-新戊基苯基、2,4-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二-叔-丁基苯基、2,6-二-叔-丁基苯基、4-叔-丁基-2-甲基苯基、2-叔-丁基-4-甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,4,6-三-叔-丁基苯基、2,4-二-叔-丁基-6-甲基苯基、2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯基、4-叔-丁基-2,6-二甲基苯基、2-叔-丁基-4,6-二甲基苯基等。这些可单

独或两种或多种组合使用。

在式(III)表示的有机磷化合物中，优选下式表示的化合物：

5



其中  $Ar^1$  和  $Ar^2$  是苯基或具有 1-3 个其碳原子数为 1-5 的烷基的苯基。

在上式中，两个  $Ar^1$  和  $Ar^2$  都优选是苯基、2-甲基苯基、2-乙基苯基、2-异丙基苯基、2-叔-丁基苯基、4-叔-丁基苯基、2,4-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二-叔-丁基苯基、2,6-二-叔-丁基苯基、4-叔-丁基-2-甲基苯基、2-叔-丁基-4-甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,4,6-三-叔-丁基苯基、2,4-二-叔-丁基-6-甲基苯基；或 2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯基。其中， $Ar^1$  和  $Ar^2$  两者都优选是苯基。

式(III)所示的有机磷化合物的制备，例如为：把等摩尔量的 4-羟甲基-1-氧代-2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环[2.2.2]辛烷和适当的氯代磷酸酯衍生物、在存在碱如吡啶、在适当溶剂如二氯甲烷中进行反应。

在本发明的树脂组合物中，磷酸酯化合物(C)的共混量是 5-50 重量份，以 100 重量份含有芳香聚碳酸酯(A)和苯乙烯基的树脂(B)的热塑性树脂混合物计。如果该共混量低于 5 重量份，阻燃效果不够。如果超过 50 重量份，也降低了电性能，这是不优选的。

有机磷化合物(D)的共混料为 0.5-30 重量份，以 100 重量份含有芳香聚碳酸酯(A)和苯乙烯基的树脂(B)的热塑性树脂混合物计。如果该共混量低于 0.5 重量份，不能得到提高阻燃性的协同作用，该协同作用是基于一起使用磷酸酯化合物(C)的。如果其量超过 30 重量份，显著降低了机械性能如耐冲击性，这是不优选的。

本发明中，关于磷酸酯化合物(C)与有机磷化合物(D)的共混比，该树脂混合物中有机磷化合物(D)中与磷酸酯化合物(C)中的磷浓度之比为  $(P_D/P_C)$  低于 2(其不包括基本为 0)、优选 0.1-1.9，更优选 0.5-1.0。如果磷浓度比  $(P_D/P_C)$  大于 2，降低了一起使用磷酸酯化合物(C)和有机磷化合物(D)来提高阻燃性的协同作用。

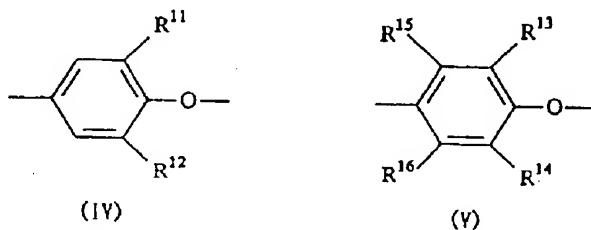
本发明组份(E)的氟烃树脂起作阻燃助剂的作用，来抑制炭的燃烧和熔融

树脂的滴落。氟烃包括：例如，含氟单体(如四氟乙烯、氯代三氟乙烯、氟乙烯、1,1-二氟乙烯、六氟丙烯或全氟烷基乙烯醚)的均聚物或共聚物，上述含氟单体与可聚合单体(如乙烯、丙烯或丙烯酸酯)的共聚物。氟烃树脂的典型例子为均聚物，如聚四氟乙烯、聚氯代三氟乙烯和聚1,1-二氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯代三氟乙烯共聚物等。这些氟烃树脂可单独或两种或多种组合使用。这些氟烃树脂中，优选聚四氟乙烯。氟烃树脂可通过常规法制得，如在美国专利2,393,967中介绍的乳液聚合法。

该氟烃树脂可通过熔融混合与芳香聚碳酸酯和苯乙烯基的树脂共混。然而，在许多情况中，其作为粉末加以使用，其平均粒径为10-5000μm、优选100-1000μm，更优选200-700μm。该粒径指的是存在于该组合物中的颗粒氟烃树脂的平均粒径，在组合物可以凝结。

例如，氟烃树脂(E)的用量为0.05-5重量份，优选0.1-2重量份，更优选0.2-1重量份，对于100重量份含芳香聚碳酸酯(A)和苯乙烯基树脂(B)的热塑性树脂混合物。如果该加入量低于0.05重量份，防止滴落的效果差，结果难以使模制品具有高的阻燃性。如果其量高于5重量份，模制品的热收缩大，结果降低了加热时的尺寸精确性，同时成本也提高了。

用在本发明中的聚亚苯基醚树脂(F)是具有下式(IV)或(V)表示的单体单元的均聚物或共聚物。这些聚亚苯基醚基的树脂可单独或两种或多种组合使用。



25

其中R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>每一个单独表示具有1-4个碳原子的烷基(甲基、乙基、丙基、丁基、叔-丁基等)、芳基(苯基等)、或氢原子，条件是R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>两者不能同时是氢原子。

30 该亚苯基醚基的均聚物包括聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-正-丙基-1,4-

亚苯基)醚、聚(2,6-二-正-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-正-丁基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-异丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-羟乙基-1,4-亚苯基)醚等。其中优选聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚。

聚亚苯基醚基的共聚物是具有亚苯醚结构作为主要单体单元的共聚物，  
5 并包括形成上述均聚物的单体(特别是 2,6-二甲基苯酚等)与其它酚类的共聚物，(例如，2,6-二甲基苯酚与2,3,6-三甲基苯酚的共聚物、2,6-二甲基苯酚与邻甲苯酚的共聚物、2,6-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚与邻甲苯酚的共聚物)。

例如，聚亚苯基醚基的树脂(F)的用量为0.1-20重量份，优选0.1-10重量份，更优选0.5-5重量份，以100重量份含芳香聚碳酸酯(A)和苯乙烯基的树脂(B)的热塑性树脂混合物计。如果聚亚苯基醚基的树脂的用量低于0.1重量份，得到的阻燃效果差。如果该用量超过20重量份，则降低模制品的强度。

在本发明的阻燃树脂组合物中，可加入下列并可改变的添加剂：例如，  
15 抗劣化剂如氧化抑制剂、紫外线吸收剂和耐光剂、润滑剂、抗静电剂、脱模剂、增塑剂、增强纤维如玻璃纤维、碳纤维、聚酰胺纤维或聚酯纤维、填料如碳酸钙或滑石、着色剂如颜料。添加剂的用量可根据添加剂的种类、在不损害耐热性、耐冲击性、机械强度等的范围内适当选择。

本发明的阻燃树脂组合物可以是如下制备的组合物：在混合器中预混合  
20 芳香聚碳酸酯(A)、苯乙烯树脂(B)、磷酸酯化合物(C)、有机磷化合物(D)和/或氟烃树脂(E)，混合器如为V型掺混机、超级混合器、超级粉化器(flouter)或Henschel混合器。然而，在许多情况下，该组合物通常是通过均匀熔融混合上述预混合而制得的一种混合物。这样一种混合物可通过在捏合设备在如200-300℃、优选220-280℃下熔融混合上述预混合物以形成粒料而制备。  
25 至于捏合设备，可使用各种熔融捏合机，如捏合机、单轴或双轴挤出机等。然而，在许多情况中，该树脂组合物在双轴挤出机等中熔融并挤出，然后用造粒机制粒。

本发明的阻燃树脂组合物可用作各种模制件的原材料，这些模制件如家用电器和办公室自动化装置的外壳和机体、手提电话的外壳和外套(casing)等。这些模制件可通过常规法制备，如在注塑机中气缸温度为约220-280℃下注塑粒状的阻燃树脂组合物而制备。

## 实施例

下面更详细地介绍本发明，但本发明的范围不受这些实施例的限制。用下列方式评估下面实施例和比较例的树脂组合物。

### (1) 热变形温度

根据 ASTM D-256，把  $18.6 \text{ kg/cm}^2$  的载荷加在  $1/4$  英寸厚的测试件上，来测定热变形温度。

### (2) 伊佐德(Izod)冲击强度

根据 ASTM D-256，用具有切口、厚度为  $1/4$  英寸的测试件，测定伊佐德冲击强度。

### 10 (3) 阻燃性

根据美国 UL-94 的 UL 标准所述的垂直火焰测试(94V-0)作为评价标准，使用  $1/16$  英寸厚的测试件评估阻燃性。

#### 热塑性树脂混合物的制备实施例

关于聚碳酸酯树脂，使用 Toughlon FN2200(商标名，由 Idemitsu 石油化学公司制备，双酚 A 型聚碳酸酯，粘均分子量 22,000)(A<sub>1</sub>)。关于苯乙烯树脂，使用下列材料：

① 如下制备的聚合物(B<sub>1</sub>)；用悬浮聚合法，在磷酸钙型分散剂的水溶液中，聚合 75 % 重量苯乙烯和 25 % 重量丙烯腈。

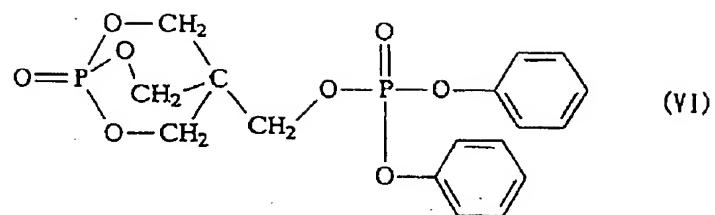
② 如下制备的聚合物(B<sub>2</sub>)；用乳浮聚合法，在存在聚丁二烯橡胶胶乳(40 重量份，换算成干重的值)下，接枝聚合 45 重量份苯乙烯和 15 重量份丙烯腈。

③ 如下制备的聚合物(B<sub>3</sub>)：把 0.015 重量份二-叔-丁基过氧化物(DTBPO)加入到 100 重量份溶解有 90 重量份苯乙烯和 10 重量份聚丁二烯橡胶的混合溶液中，并用本体聚合法聚合该溶液。

分别以下列比例混合上述物料： $A_1/B_1/B_2 = 80/13/7$  和  $70/20/10$ ，及  $A_1/B_3 = 80/20$ (重量比)。因此，得到树脂混合物(各个树脂混合物分别称为 AB-1、AB-2 和 AB-3)。

#### 实施例 1-8 和比较例 1-5

使用下列物料：上述热塑性树脂组合物(AB-1、AB-2 和 AB-3)、磷酸三苯酯(TPP)作为磷酸酯化合物(C)、二磷酸二苯基季戊四醇(DPPDP)(熔点：30 197 °C)作为有机磷化合物(D)，下式(VI)表示的有机磷化合物(DPPE)(熔点：165 °C)：



5

聚四氟乙烯(Daikin Industries, Ltd.制造, 商标名: Polyfolon TFE, 平均粒径为 $500\mu\text{m}$ )作为氟烃树脂(E), 聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚(PPE)[GE Specialty Chemicals, Inc., BLENDEX HPP 820]作为聚亚苯基醚树脂(F)。其加入比(重量比)示于表1和2中, 然后在掺混机上预混合40分钟。用双轴捏合挤出机熔融挤出该预混合的产品, 来制粒。

生成的粒料在 80 °C 烘箱中干燥不超过 4 小时，然后加入到注塑机(气缸温度：250 °C，模制温度：60 °C)中，来制备用于常规物理性能测试的测试件。然后用常规法测试物理性能。其结果列于表 1 和表 2。

表 1

	实施例							
	1	2	2	4	5	6	7	8
PC/ABS(AB-1)	100	100	100	100	100			
PC/ABS(AB-2)						100		
PC/HIPS(AB-3)							100	100
TPP(C)	6.3	6.3	4.7	3.5	3.5	6.3	5.3	3.7
DPPDP(D)	2	2	3	3.8		4	3.3	3.9
DPPE(D)					3.8			
氟烃树脂(E)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PPE(F)								3
磷浓度之比 (P <sub>D</sub> /P <sub>C</sub> )	0.5	0.5	1	1.7	1.7	1	1	1.7
热形变温度(℃)	90	90	93	95	94	87	84	86
伊佐德冲击强度 (kg · cm/cm)	17	17	15	13	15	10	10	8
阻燃性(UL94)	V-2	V-0						

表 2

	比较例				
	1	2	3	4	5
PC/ABS(AB-1)	100	100	100	100	100
PC/ABS(AB-2)					
PC/HIPS(AB-3)					100
TPP(C)	10			2	10
DPPDP(D)		15		4.7	
DPPE(D)			15		
氟烃树脂(E)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PPE(F)					
磷浓度之比 ( $P_D/P_C$ )				3.6	
热形变温度(℃)	85	104	106	98	79
伊佐德冲击强度 (kg · cm/cm)	10	2	3	6	7
阻燃性(UL94)	B	B	B	B	B